

## CARRIER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

Patent Number: JP62267766  
Publication date: 1987-11-20  
Inventor(s): NOGUCHI KOJI  
Applicant(s): HITACHI METALS LTD  
Requested Patent: ☐ JP62267766  
Application Number: JP19860111158 19860515  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/10  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To reduce the dependency of image quality on humidity as well as to improve the developing properties by practically coating the entire surfaces of ferrite particles represented by a specified formula with a resin.

**CONSTITUTION:** The entire surfaces of ferrite particles represented by a general formula  $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$  (where M is Ba, Ni, Zn, Mg, Mn or Li and  $x=55-70\%$ ), e.g., Ba-Ni-Zn ferrite particles are practically coated with a resin such as a styrene-acrylic copolymer to obtain a carrier for developing an electrostatic charge image. The carrier has  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{12}$  OMEGA.cm electric resistance and improved developing properties. When the carrier is used, the dependency of image quality on humidity is remarkably reduced.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-267766

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月20日

G 03 G 9/10

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用キャリア

⑯ 特 願 昭61-111158

⑰ 出 願 昭61(1986)5月15日

⑱ 発 明 者 野 口 浩 司 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社熊谷工場内

⑲ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 高石 橋馬

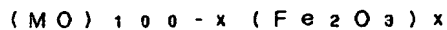
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像用キャリア

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式:



(ただし、MはBa, Ni, Zn, Mg, Mn及びLiからなる群から選ばれた少くとも1種類の元素であり、xは55乃至70モル%である。)により表わされるフェライト粒子の実質的に全面が樹脂コーティングで覆われ、電気抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ 乃至 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載の静電荷像現像用キャリアにおいて、前記フェライト粒子の飽和磁化が40乃至80emu/gであることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

(3) 特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の静電荷像現像用キャリアにおいて、前記樹脂が

スチレン-アクリル共重合体であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

(4) 特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の静電荷像現像用キャリアにおいて、前記樹脂が前記フェライト粒子の1~5重量%であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

(5) 特許請求の範囲第4項に記載の静電荷像現像用キャリアにおいて、前記フェライト粒子の表面が平滑であり、かつ前記樹脂が前記フェライト粒子の1~3重量%であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

(6) 特許請求の範囲第4項に記載の静電荷像現像用キャリアにおいて、前記フェライト粒子の表面が凹凸状であり、かつ前記樹脂が前記フェライト粒子の2~5重量%であることを特徴とする静電荷像現像用キャリア。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、優れた現像性を有する静電荷像現像用キャリア関する。

## 〔従来の技術〕

静電荷像現像用キャリアとして、従来よりフェライトキャリアが広範に使用されている。フェライトキャリアとは一般に、Ba, Ni, Zn, Mn, Cu, Mg等の金属の酸化物の一種又は二種以上と、三価の酸化鉄とが焼成により一体に結合してなるものである。フェライトキャリアは優れた磁気特性を有し、現像機の磁気ロール上に高い磁気ブラシを形成する。

フェライトキャリアを含有する二成分系現像剤のもう一方の成分であるトナーは、フェライトキャリア上に静電氣的に担持される。そこで磁気ブラシが感光ドラムに接触すると、フェライトキャリアに担持されたトナーは感光ドラムの静電潜像に付着し、潜像に応じたトナー像が形成される。

米国特許第4,485,162号は、一般式： $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$ （ただし、MはMg, Mn, Zn, Ni, 又はMgとZn, Cu, Mn及びCoからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属との組み合わせであり、xは5

3モル%以上である。）により表わされるフェライトキャリアを開示している。このフェライトキャリアは、焼成温度を種々変えることにより連続的に変化する抵抗値を有することができる。抵抗値の変化幅は、 $10^4 \sim 10^{14} \Omega$ である。また焼成中の酸素分圧を低下することによりフェライトキャリアの抵抗値を低下させることもできる。このように焼成条件により抵抗値を種々変えることができるために、画像温度、コントラスト等を調節することができる。

しかしながら、上記フェライトキャリアは現像性が劣り、コントラストも悪く硬調画像となるという欠点がある。また上記フェライトキャリアを含有する二成分系現像剤を使用すると画質が湿度により変化するという欠点も認められる。

そこで、フェライトキャリア粒子を種々の樹脂によりコーティングすることにより、キャリアの電気抵抗を高めるとともに画質の湿度依存性を低下することが行われている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、樹脂コーティングキャリアでも連続コピーを行なうと摩擦帯電量が変化し、画像温度の低下や地かぶりが発生する。またコピー画質の環境依存性、特に湿度依存性が大きいという問題があった。

従って、本発明の目的は現像性が優れておりとともに画質の湿度依存性がほとんどない静電荷像現像用キャリアを提供することである。

## 〔問題点を解決するための手段〕

上記の問題点に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、従来の樹脂コーティングキャリアにおいては、フェライト粒子の表面が必ずしも十分に被覆されてないことにより露出した下地（フェライト粒子）の影響が現れ、上記特性上の問題が発生することに着目し、フェライト粒子のほぼ全面を樹脂でコーティングすることにより上記問題が実質的にないキャリアが得られることを発見した。本発明はかかる発見に基づくものである。

すなわち、本発明の静電荷像現像用キャリアは、一般式： $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$ （た

しMはBa, Ni, Zn, Mg, Mn及びLiからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素であり、xは55乃至70モル%である。）により表わされるフェライト粒子の実質的に全面が樹脂コーティングで覆われ、電気抵抗が $1 \times 10^6 \Omega \cdot cm \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする。

## 〔実施例〕

本発明に使用されるフェライト粒子は一般式： $(MO)_{100-x}(Fe_2O_3)_x$ により表されるが、典型的な例はBa-Ni-Znフェライト、Mn-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Li-Znフェライト、Mg-Znフェライト等である。xの範囲は55乃至70モル%である。xが55モル%より小さいと飽和磁化が小さくなり、現像性の低下やキャリア付着等の問題が発生する。またxが70モル%より大きいと飽和磁化が大きくなり、画像上に現像スジムラが発生する。フェライト粒子の飽和磁化は、振動試料型磁力計（東英工業製VSM-3型）にて5000Oeの磁場を印加した時の測定値で、40～80emu/g

である。

上記フェライト粒子は以下の方法により得ることができる。まず、上記範囲内の組成のフェライト原料を混合する。混合した原料は900～1000℃の温度で0.5～3時間仮焼する。フェライト原料としてBaCO<sub>3</sub>等の炭酸塩を使用することもできるが、その場合には仮焼によりCO<sub>2</sub>が除去される。

仮焼はバッチ式又はロータリーキルン等の連続式のいずれによっても行うことができる。

フェライトの仮焼粉は約2μm以下の平均粒度にまで微粉砕する。これにはスチールボールを粉砕媒体とする湿式粉砕機等の装置を使用する。

次にフェライト微粉末を約10～200μmの粒度に造粒する。造粒方法として、スプレードライヤー法、粉末をバインダーとともにニーダで転動圧縮し整粒する方法、押出し法、振動又は流動層中でバインダー噴霧して会合させる方法、回転パン上で運転する方法等がある。

造粒した粉末は次に焼成する。焼成は1100～13

50℃の温度で3～5時間行う。前述の温度で均一に焼成を行うには、匣鉢に詰めて、比較的長時間上記温度に保持するのが好ましい。

焼成したフェライトはクラッシャ等により解砕し、適当な粒度分布を有するように分級する。

本発明のキャリアにコーティングし得る樹脂としては、スチレン-アクリル共重合体、シリコン樹脂、マレイン酸樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等があるが、電気抵抗、コーティング膜の密着性及び帯電特性の観点から、スチレン-アクリル共重合体が好ましい。スチレン-アクリル共重合体は、30～90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合スチレン分が30重量%未満だと現像特性が低く、90重量%を越えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなる。

スチレン-アクリル共重合体のコーティングは、例えば共重合体を適当な有機溶剤に溶解し、得られた溶液を浸漬法、スプレー法又は流動化バット法等によりキャリア粒子上に塗布する。適当な溶

剤としては、例えばトルエン、キシレンなどがある。また、水溶液に分散させたエマルジョン系のスチレン-アクリル共重合体樹脂でも同様の効果が得られる。

樹脂コーティングしたキャリア粒子は120～200℃の温度で乾燥する。

本発明の樹脂コーティングは、上記共重合体の他に、接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電材、荷電制御剤等を含有してもよい。

本発明の樹脂コーティングキャリアは、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高い電気抵抗を有するが、その上限は $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。電気抵抗がこれより高いと現像性はかえって低下する。この抵抗は、直径25.2mm、高さ5mmのテフロン(商品名)製シリンダー中に試料を充填し、1.0kgの荷重下、200V/cmの直流電場を印加して測定する。

上記範囲の電気抵抗を有するためには、フェライトキャリア粒子はほぼ全面が樹脂でコーティングされている必要がある。しかし、樹脂のコーテ

ィング量が多すぎると電気抵抗が高すぎ現像性が低下するので、樹脂量を適当にコントロールする必要がある。これは樹脂の種類やキャリア粒子の表面状態によって若干異なるが、一般にフェライト粒子に対する樹脂の割合は1～5重量%である。特にフェライト粒子の表面が平滑の場合1～3重量%で、凹凸がある場合2～5重量%とする。

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

NiO20モル%、ZnO20モル%及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>60モル%からなるスピネル型の結晶形を有するフェライトキャリア(NiO・ZnO)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製した。粒度は、63～125μm、電気抵抗値は $7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、飽和磁化は70emu/gであった。このフェライト粒子の表面は平滑であった。コーティング樹脂としてスチレン-アクリル共重合体(三洋化成SBM600)を用い、トルエン溶液にして種々のコーティング量となるようにキャリアにコーティングをした。

また荷電制御剤としてオリエント化学製ポントロンNO. 3を0.5%添加した。このキャリアの表面状態、電気抵抗及び摩擦帯電量を測定した。

また、スチレン-アクリル樹脂80重量%、ポリプロピレン(三洋化成製、ビスコール550P)3重量%、荷電制御剤(オリエント化学製ポントロンE81)2重量%、及びカーボンブラック(三菱化成製#50)15重量%を配合し、粒度5~16 $\mu$ mのトナーを調製した。このトナーを5.0重量%の濃度になるように各キャリアに配合し、二成分系現像剤を作成した。得られた現像剤を用いて、市販の複写機(小西六社製UBIX-3000機)にて得られたコピーの画質及びキャリアの寿命について比較した。これらの結果をキャリアの物性ととも表1に示す。

表 1

NO.	コーティング量(重量%)	コーティング状態	電気抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	TEC(2)( $1/\text{C} = 5\%$ )	画 像			連続特性
					濃度	地かぶり	解像度(中間調)	
1	0	—	$7 \times 10^7$	-38	1.25	○	5.0	2枚で地かぶり発生(4)
2	0.5	一部露出	$8 \times 10^7$	-30	1.36	○	"	5枚で地かぶり発生
3	1	完全コート	$2 \times 10^8$	-26	1.40	○	"	20枚で地かぶり発生せず
4	3	"	$3 \times 10^{10}$	-23	1.41	○	"	"
5	5	"	$6 \times 10^{12}$	-20	1.30	○	"	" (5)

(4), (5) 初期濃度低い。

(注) (1) SEM写真により判定。

(2) 摩擦帯電量。単位： $\mu\text{C/g}$ 。

(3) 単位：本/mm。

## 実施例 2

BaO5モル%、NiO15モル%、ZnO15モル%及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>65モル%からなるフェライトキャリア(BaO・NiO・ZnO)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製した。このフェライト粒子は化学量論組成から少しずれた組成を有し、粒度は6.3~12.5 $\mu$ m、電気抵抗値は $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、飽和磁化は68 emu/gで、表面は凹凸状であった。

実施例1と同じ樹脂で表面コーティングを行い、同様の実験を繰り返した。結果を表2に示す。

表 2

NO.	コーティング量(重量%)	コーティング状態	電気抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	TEC(2)( $1/\text{C} = 5\%$ )	画 像			連続特性
					濃度	地かぶり	解像度(中間調)	
6	1	一部露出	$7 \times 10^8$	-27	1.32	○	5.0	5枚地かぶり
7	2	完全コート	$1 \times 10^9$	-23	1.41	○	"	20枚OK
8	5	"	$6 \times 10^{11}$	-21	1.42	○	"	"
9	7	"	$3 \times 10^{12}$	-20	1.28	○	"	(4)

(4) 初期濃度低い。

(注) (1) SEM写真により判定。

(2) 摩擦帯電量。単位： $\mu\text{C/g}$ 。

(3) 単位：本/mm。

## 実施例 3

実施例 1 の No. 3 及び実施例 2 の No. 7 のキャリアについて種々の湿度条件下で電気抵抗値を測定するとともに、実施例 1 と同様の現像を行い、コピー画質を調べた。比較として No. 1 及び No. 9 のキャリアについても同様の実験を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

実験 No.	フェライト No.	湿 度 (%)	電気抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	画 質	
				湿 度	キャリア付着
1	3	20℃	$3 \times 10^8$	1.36	○
2	3	20℃	$2 \times 10^8$	1.40	○
3	3	20℃	$1 \times 10^8$	1.42	○
4	3	30℃	$8 \times 10^7$	1.45	○
5	7	20℃	$3 \times 10^8$	1.38	○
6	7	20℃	$1 \times 10^8$	1.41	○
7	7	20℃	$8 \times 10^8$	1.44	○
8	7	30℃	$5 \times 10^8$	1.45	○
9	1	20℃	$7 \times 10^7$	1.25	○
10	1	20℃	$5 \times 10^8$	1.38	△
11	1	30℃	$1 \times 10^6$	1.40	×
12	9	20℃	$3 \times 10^{14}$	1.28	○
13	9	20℃	$1 \times 10^{14}$	1.30	○
14	9	30℃	$8 \times 10^{14}$	1.32	○

## 〔 発 明 の 効 果 〕

以上の通り、本発明の静電荷像現像用キャリアは実質的に全面が樹脂で被覆されているので、現像性が良く、さらに画質の湿度依存性が著しく小さいという利点を有する。

出願代理人 弁理士 高 石 橘 馬